

УДК546.571; 661.31; 661.41.44

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРОШКІВ СРІБЛА,
ОДЕРЖАНИХ КОНТАКТНИМ ОСАДЖЕННЯМ МАГНІЄМ***В. Т. ЯВОРСЬКИЙ, Т. В. ПЕРЕКУПКО, О. О. МУДРИЙ**Національний університет "Львівська політехніка"*

Досліджено вплив на фізико-хімічні властивості порошків срібла, одержаних з вторинних розчинів аргентуму (I) нітрату контактним осадженням магнієвою стружкою за 293...323 К, концентрації в початковому розчині 0,06...0,32 mol/l AgNO₃ і 0,1...0,5 mol/l NH₄NO₃, гідродинамічних умов за зміни Re_v в межах 12950...46700. За температури 313 К, стехіометричної кількості магнієвої стружки, турбулізації середовища, яка відповідає Re_v = 24200, вмісту у початковому розчині 0,06...0,1 mol/l AgNO₃ і 0,25 mol/l NH₄NO₃ одержано срібний порошок з насипною густиною 1,09 g/cm³, питомою поверхнею за газопроникністю 2520 cm²/g, середнім розміром частинок 1,0...3,0 μm. Частинки порошку мають правильну геометричну форму з тетра- і гексагональною симетрією відносно осі росту. Вміст Ag в ньому 99,9 mass.%. Показано, що вибором і поєднанням умов контактного осадження можна одержати порошки із заданими фізико-хімічними властивостями.

Ключові слова: *контактне осадження, срібло, порошок, морфологія.*

Порошки срібла широко використовують для виготовлення каталізаторів, провідників, напівпровідників, контактів, провідних плівкових паст тощо. На сьогодні повторне залучення в промисловість цього дорогоцінного металу набуває особливого економічного і екологічного значення і потреби в ньому набагато перевищують можливості природних родовищ срібних руд України. Практичний інтерес викликає перероблення вторинних розчинів, одержаних розчиненням твердих срібловмісних відходів у нітратній кислоті, у порошок срібла контактним осадженням (цементациєю). Застосування для цього магнію, який володіє високим електронегативним електродним потенціалом, гарантує повне вилучення срібла з розчинів. Визначені [1–3] оптимальні умови контактного осадження срібного порошку з вторинних розчинів аргентуму (I) нітрату магнієм.

Мета досліджень – вивчити фізико-хімічні властивості порошку срібла, одержаного в оптимальних умовах.

Методика випробувань. Контактним осаджували срібло з розчинів аргентуму (I) нітрату в термостатованому скляному реакторі об'ємом 800 cm³, оснащеному дволопатевою фторопластовою мішалкою з регульованою швидкістю обертання. Металом-цементатором служила магнієва стружка, яка є відходом механічного оброблення магнію, а отже, має набагато нижчу вартість проти магнієвих виробів чи скрапу. Її насипна густина 1750 kg/m³. Порошок срібла осаджували в оптимальних умовах: температура 313 К, вміст у початковому розчині 0,06...0,1 mol/l AgNO₃ і 0,25 mol/l NH₄NO₃, кількість магнієвої стружки стехіометрична, інтенсивність перемішування, що відповідає відцентровому критерію Рейнольдса Re_v = 24200. Оскільки під час процесу зростає лужність розчину внаслідок перебігу побічної реакції 2H₂O + 2ē → H₂↑ + 2OH⁻, що спричинює утворення аргентуму (I) оксиду, а за pH ≥ 9,4 – і магнію гідроксиду, то розчин постійно нейтралізували, додаючи нітратну кислоту до pH ~ 7,0. Далі срібний порошок відділяли

Контактна особа: Т. В. ПЕРЕКУПКО, e-mail: emp1985@mail.ru

від розчину на лабораторному вакуум-фільтрі, промивали 3–4 рази дистильованою водою, поверхні, після чого висушували в сушильній шафі за $(50 \pm 0,2)^\circ\text{C}$. Насипну густину як середньоарифметичне трьох вимірів визначали вільним заповненням срібним порошком скляного циліндра об'ємом 25 cm^3 з лійки спеціальної конструкції з легованої сталі і розміщеної над циліндром на висоті 20 mm з наступним зважуванням циліндра [4].

Питому площу порошку розраховували методом газопроникності [5] за допомогою приладу АДП (ПСХ-9). Суть його полягає у фільтруванні заданого об'єму газу через шар проби порошку в робочому об'ємі приладу. Питому поверхню для трьох проб срібного порошку знаходили методом Козена–Кармана залежно від газопроникності і пористості ущільненого його шару.

Форму частинок порошку та їх розміри визначали на растровому електронному мікроскопі з високою роздільною здатністю і вбудованим рентгенівським мікроаналізатором РЭММА-102-02 і сканівному електронному мікроскопі ZEISS EVO 40XVP. Використовували також електронний мікроскоп SETUP (збільшення до 200 разів) з цифровою камерою зовнішнього спостереження Vision.

Результати та їх обговорення. Температура – один з основних технологічних чинників, змінюючи який, можна одержати частинки порошоків різної форми і розмірів. Виявлено (рис. 1*a, b*), що в інтервалі $293 \dots 313\text{ K}$ ні форма, ні розміри кристалів практично не змінюються. Окремі частинки порошоків мають чітку гексагональну симетрію відносно осі росту. Середня їх довжина $0,5 \dots 2\text{ }\mu\text{m}$. Лише при 323 K (рис. 1*c*) їх розмір досягає $3 \dots 4\text{ }\mu\text{m}$.

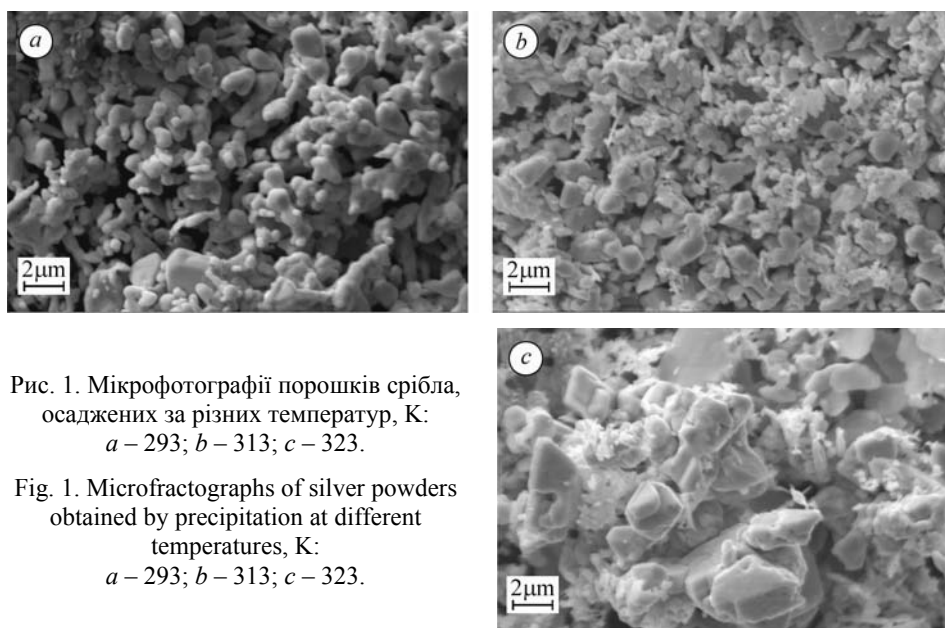


Рис. 1. Мікрофотографії порошоків срібла, осаджених за різних температур, К:
a – 293; *b* – 313; *c* – 323.

Fig. 1. Microfractographs of silver powders obtained by precipitation at different temperatures, K:
a – 293; *b* – 313; *c* – 323.

На контактне осадження, зокрема фізико-хімічні властивості осадженого металу, суттєво впливає концентрація його солі в розчині, а також вміст індиферентних речовин, які не задіяні в процесі, але можуть радикально змінювати його перебіг. Простежували чітку закономірність укрупнення частинок срібних порошоків з підвищенням початкової концентрації аргентуму (I) нітрату в розчині. Це насамперед пов'язано з тим, що у розчинах з низькою концентрацією солі, де відстань між іонами велика, електростатична взаємодія між ними слаба, тому мольна електропровідність досить висока, що і пришвидшує утворення зародків частинок. Відтак тут формуються дрібні частинки срібла. Зі збільшенням концентрації солі зростають густина і в'язкість розчину, через що зменшується граничний струм дифузії

[6], а отже, сповільнюється формування зародків. Водночас внаслідок електростатичної взаємодії рух іонів у розчині гальмується, мольна електропровідність знижується, що супроводжується зменшенням кількості центрів кристалізації і швидким ростом зародків. У цих умовах формуються великі кристали з чітко вираженою геометричною формою, що проявляють типові для металу оптичні властивості (блиск унаслідок заломлення і відбивання світла від поверхні).

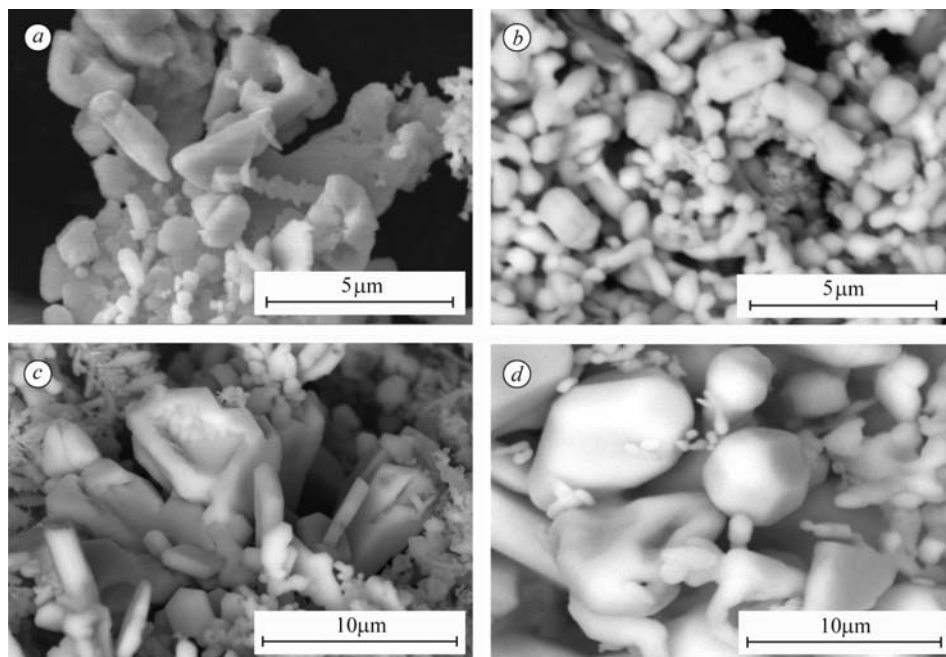


Рис. 2. Мікрофотографії порошоків срібла, осаджених в умовах різної турбулізації Re_v : *a* – 12950; *b* – 24200; *c* – 35500; *d* – 46700.

Fig. 2. Silver powders obtained by precipitation in the condition of different turbulization Re_v (Reynolds criterion): *a* – 12950; *b* – 24200; *c* – 35500; *d* – 46700.

Вторинні розчини аргентуму (I) нітрату, одержані розчиненням твердих відходів срібла у нітратній кислоті, можуть містити амоній нітрат, який утворюється після додавання аміаку до кислого розчину для осадження домішок і нейтралізації надлишкової нітратної кислоти. Тому необхідно з'ясувати характер впливу цієї солі на морфологію срібного порошку. Встановлено, що порошки срібла, одержані з розчину з нижчою концентрацією амонію нітрату, дрібніші, ніж за більшого його вмісту. Тому у розчині з нижчою концентрацією додатка, де мольна електропровідність і коефіцієнт дифузії іонів Ag^+ високі, швидше формуються зародки. Із збільшенням його вмісту ці показники зменшуються, граничний струм дифузії знижується, зародків стає менше, тому частинки порошку мають більші розміри. За концентрації додатка 0,5 mol/l вони утворюють нестійкі агломерати через злипання під дією сил адгезії.

Виявлено [7], що турбулізація середовища впливає на морфологію одержаних під час контактного осадження порошоків металів. Частинки осаду, виділеного в умовах порівняно невисокої турбулізації ($Re_v = 12950$), мають розміри 3...4 μm (рис. 2*a*). З подальшим її підвищенням до $Re_v = 24200$ середні розміри окремих частинок зменшуються до 0,5...2 μm (рис. 2*b*). В умовах високої турбулізації ($Re_v > 35500$) в зоні обертання мішалки формується локальна зона, де перемішування практично відсутнє, що сприяє утворенню розгалужених папоротеподібних дендритів і більших за розмірами кристалів правильної геометричної форми (рис. 2*c*). За ще більшої турбулізації ($Re_v = 46700$) ця локальна воронка в зоні обертання мішалки розширюється, че-

рез що розмір великих частинок срібла з розвиненою площею, що мають тетра- і гексагональну симетрію відносно осі росту кристалів, досягає 3...6 μm (рис. 2d).

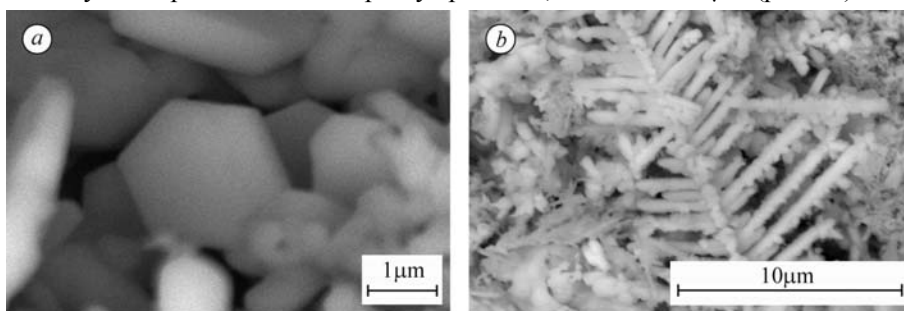


Рис. 3. Форми росту частинок срібла:
a – гексагональні кристали;
b – дендрити; *c* – надбудова гексагональних пірамід.

Fig. 3. Forms of silver particles growth:
a – hexagonal crystals;
b – dendrites; *c* – superstructure of hexagonal pyramids.

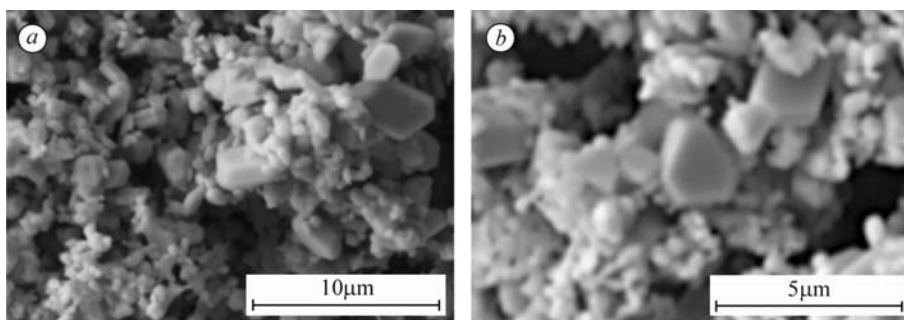
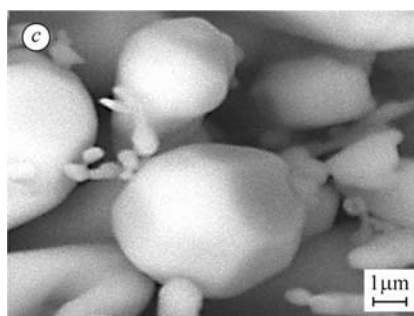


Рис. 4. Мікрофотографії порошку срібла, одержаного в оптимальних умовах протікання процесу.

Fig. 4. Silver powders, obtained by precipitation under optimum conditions of the process.

З'ясовано, що за невисокої турбулізації середовища ($Re_v = 12950$) формуються чітко ограновані частинки переважно з тетра- і гексагональною симетрією відносно осі росту (рис. 3a), а деякі з них мають форму розгалужених папоротеподібних дендритів (рис. 3b). Можливий також чітко виражений ріст гексагональних пірамід на основі початкових кристалів (рис. 3c). Зустрічаються поодинокі кристали у вигляді вторинних надбудов пентагональних пірамід. У таких оптимальних умовах утворюються дрібні частинки з правильною геометричною формою, тетра- і гексагональною симетрією відносно осі росту. Основна їх маса у полі зору мікроскопа має розміри 1...3 μm (рис. 4). Експериментально визначені фізико-хімічні властивості срібного порошку порівнювали з вимогами до них чинних технічних умов (див. табл. 1–3).

Отже, одержаний срібний порошок відповідає вимогам ISO 9001 AG-101-110-MSDS до марки AG-101, чинних ТУ 1752-001-59839838-2003 до марки ПС-3, ТУ У 24.4-13815264-014-2004 до марок ПСр-1 і ПСр-2 і може бути використаний у виробництві багатшарових керамічних конденсаторів, провідників, напівпровідників, струмопровідних паст, електричних контактів, срібних каталізаторів для органічного синтезу тощо.

Таблиця 1. Порівняння фізико-хімічних властивостей одержаного срібного порошку з вимогами ISO 9001 AG-101-110-MSDS [8]

Показник	Норма для марки	
	AG-101	одержаний порошок
Вміст срібла, mass. %	99,9	99,9
Насипна густина, g/cm ³	1,7	1,09
Розмір частинок, μm	1,0...5,0	1,0...3,0
Вміст домішок (mass. %) не більше:		
міді	0,00014	Відсутній
заліза	0,0003	Відсутній
свинцю	0,00003	Відсутній
натрію	0,0084	Відсутній

Таблиця 2. Порівняння фізико-хімічних властивостей срібного порошку з вимогами ТУ 1752-001-59839838-2003 [9]

Показник	Марка порошку			Одержаний порошок
	ПС-1	ПС-2	ПС-3	
Зовнішній вигляд	від темно-сірого до чорного кольору	сірого кольору	світло-сірого кольору	світло-сірого кольору
Насипна густина, g/cm ³	0,8...1,5	0,6...1,2	0,9...1,4	1,09
Питома поверхня: за БЕТ, m ² /g, за газопроникністю, cm ² /g	>1,5 –	0,6...1,4 4500...6500	– 2500...3400	– 2520
Розподіл частинок за розміром, %:	Розмір частинок, μm			
10	< 1,5	1,2...2,5	1,5...3,5	
50	< 4,0	2,5...5,0	4,0...8,0	
90	< 10,0	6,0...13,0	9,0...18,0	1,0...3,0
Вміст срібла (mass. %) не менше	98,0	98,5	99,0	99,9

Примітка: БЕТ – метод Брунауера, Еммета і Теллера.

Таблиця 3. Порівняння фізико-хімічних властивостей срібного порошку з вимогами ТУ У 24.4-13815264-014-2004 [10]

Показник	Норма для марки		
	ПСр-1	ПСр-2	Одержаний порошок
Вміст срібла (mass. %) не менше	99,9	99,9	99,9
Вміст домішок (mass. %) не більше:			
металів (заліза, цинку, свинцю, бісмуту, алюмінію)	0,005	0,005	Відсутній
сульфатів (SO ₄ ²⁻)	0,01	0,01	Відсутній
нітратів (NO ₃ ⁻)	0,004	0,004	Відсутній
нітратів (NO ₃ ⁻)	0,001	0,001	Відсутній
Вміст вологи (mass. %) не більше	0,03	0,03	0,03
Вміст домішок, нерозчинних у нітратній кислоті, (mass. %) не більше	0,05	0,05	Відсутній
Залишок на ситі, %:			
№ 0056	3	–	Відсутній
№ 0160	–	4	Відсутній

ВИСНОВКИ

З вторинних розчинів аргентуму (I) нітрату зміною і вибором умов контакт-ного осадження магнієм можна одержати порошки срібла із заданими фізико-хімічними властивостями. За температури 313 К, стехіометричної кількості магнієвої стружки, турбулізації середовища, яка відповідає $Re_v = 24200$, вмісту у початковому розчині 0,06...0,1 mol/l $AgNO_3$ і 0,25 mol/l NH_4NO_3 одержано срібний порошок з насипною густиною 1,09 g/cm³, питомою поверхнею за газопроникністю 2520 cm²/g, середнім розміром частинок 1,0...3,0 μm. Частинки порошку мають правильну геометричну форму з тетра- і гексагональною симетрією відносно осі росту. Вміст Ag в ньому 99,9 mass.%. За фізико-хімічними характеристиками він повністю відповідає вимогам чинних нормативних документів.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние на физико-химические свойства порошков серебра, полученных из вторичных растворов нитрата серебра контактным осаждением с помощью магниевой стружки при 293...323 К, концентрации в исходном растворе 0,06...0,32 mol/l $AgNO_3$ и 0,1...0,5 mol/l NH_4NO_3 , гидродинамических условий при изменении Re_v в пределах 12950...46700. При 313 К, стехиометрической норме магниевой стружки, турбулизации среды, отвечающей $Re_v = 24200$, содержания в начальном растворе 0,06...0,1 mol/l $AgNO_3$ и 0,25 mol/l NH_4NO_3 получен серебряный порошок с насыпной плотностью 1,09 g/cm³, удельной поверхностью по газопроницаемости 2520 cm²/g, средним размером частиц 1,0...3,0 μm. Частицы порошка имеют правильную геометрическую форму с тетра- и гексагональной симметрией относительно оси роста. Содержание Ag в нем 99,9 mass.%. Показано, что выбором и сочетанием условий контактного осаждения можно получить порошки с заданными физико-химическими свойствами.

SUMMARY. The influence of such factors as the temperature range 293... 323 K, concentration in the initial solution 0.06...0.32 mol/l $AgNO_3$ and 0.1...0.5 mol/l NH_4NO_3 , hydrodynamic conditions, when Reynolds criterion (Re) was changed from 12950 to 46700, on the physicochemical properties of silver powder, obtained from recycled solutions of silver nitrate by contact magnesium precipitation, was investigated. The silver powder with bulk density of 1.09 g/cm³, specific surface area for gas permeability 2520 cm²/g, average particle size of 1.0...3.0 μm at 313 K, stoichiometric quantity of magnesium chips, mixing intensity of the medium that meets $Re_v = 24200$, concentration in the initial solution 0.06...0.1 mol/l $AgNO_3$ and 0.25 mol/l NH_4NO_3 , was obtained. The particles of silver powder have the correct geometry of tetra- and hexagonal symmetry with respect to the axis growth. Content of silver in powder is 99.9 mass.%. It is shown that silver powders with desired physicochemical properties can be obtained by selecting and combining the contact precipitation conditions.

1. *Перекупко Т. В., Мудрий О. О.* Вплив температури на процес контактного осадження срібла на магнієвій стружці // Вісник НУ "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2009. – № 644. – С. 13–16.
2. *Перекупко Т. В., Мудрий О. О.* Срібло. Дослідження контактного осадження з розчинів срібла нітрату магнієм в різних гідродинамічних умовах // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 3. – С. 22–26.
3. *Перекупко Т. В., Мудрий О. О.* Дослідження швидкості контактного осадження срібла з його розчинів на магнієвій стружці // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 5. – С. 110–114.
4. *ГОСТ 19440-94.* Порошки металлические. Определение насыпной плотности. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1994. – 12 с.
5. *ГОСТ 23401-90.* Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 11 с.
6. *Алкачев М. И.* Процессы цементации в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1981. – 116 с.
7. *Кунтий О. І.* Електрохімія та морфологія дисперсних металів. – Львів: Вид-во НУ "Львівська політехніка", 2008. – 208 с.
8. *ISO 9001 AG-101-110-MSDS.* Silver Metal Powder. – Houston, Texas, 2001. – 5 с.
9. *ТУ 1752-001-59839838-2003.* Порошки серебра мелкодисперсные. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 7 с.
10. *ТУ У 24.4-13815264-014-2004.* Порошок срібний марок ПСр1 і ПСр2. – Львів: Аргентум, 2004. – 15 с.

Одержано 26.11.2012